

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



#4  
9-9-00  
Lind B

JCS25 U.S. PTO  
09/583655  
05/30/00

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 OCT. 1998

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE**

**SIEGE**  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

ETABLISSEMENT PUBLIC NATIONAL CREE PAR LA LOI N° 51-444 DU 19 AVRIL 1951

# REQUETE

## EN DÉLIVRANCE D'UN TITRE DE PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE \*

a	<input checked="" type="checkbox"/>	BREVET D'INVENTION
b	<input type="checkbox"/>	CERTIFICAT D'UTILITÉ
c	<input type="checkbox"/>	DEMANDE DIVISIONNAIRE
d	<input type="checkbox"/>	TRANSFORMATION D'UNE DEMANDE DE BREVET EUROPÉEN

Pour c et d, précisez : Nature, N° et date de la  
demande initiale

### 2 OPTIONS OBLIGATOIRES au moment du dépôt (sauf pour le certificat d'utilité)

LE DEMANDEUR REQUIERT  
L'ÉTABLISSEMENT DIFFÉRÉ  
OU RAPPORT DE RECHERCHE \*

☒ OUI  
☐ NON

SI L'OPTION CHOISIE EST NON ET  
SI LE DEMANDEUR EST UNE  
PERSONNE PHYSIQUE IL  
REQUIERT LE PAIEMENT  
ÉCHELONNÉ DE LA REDEVANCE  
DE RAPPORT DE RECHERCHE

☐ OUI  
☐ NON

NATURE

NUMÉRO

DATE DE LA DEMANDE INITIALE

DATE DE REMISE DES PIÈCES

28 NOV. 1997

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

CODE POSTAL DU LIEU DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

28 NOV. 1997

4 NUMÉRO DU POUVOIR PERMANENT

PG 03701

### 3 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À CHU TOUTE LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Manufacture Française des  
Pneumatiques MICHELIN  
Joël RIBIERE  
Service SGD/LG/PI-LAD  
63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09

5 RÉFÉRENCE DU CORRESPONDANT

P10-1025

6 TÉLÉPHONE DU CORRESPONDANT

04 73 23 71 21

### 7 TITRE DE L'INVENTION

NOIR DE CARBONE RECOUVERT D'UNE COUCHE ALUMINEUSE APTÉ  
A RENFORCER UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUES.

### 8 DEMANDEUR(S) : Nom et Prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination et forme juridique

N° SIREN

Compagnie Générale des Etablissements MICHELIN - MICHELIN & CIE  
Société en commandite par actions

### 9 ADRESSE(S) COMPLÈTE(S)

12, cours Sablon - 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09

PAYS

France

### 10 NATIONALITÉ(S)

Française

☒ DE DÉPÔT

REDEVANCES VERSÉES

☐ DE RAPPORT DE RECHERCHE

☐ DE REVENDICATION DE PRIORITÉ

☒ DE REVENDICATION (à partir de la 1<sup>re</sup>)

### 11 INVENTEUR(S)

LE DEMANDEUR EST L'UNIQUE  
INVENTEUR

☐ OUI

Si la réponse est non voir notice explicative

☒ NON

### 12

SI LE DEMANDEUR EST UNE PERSONNE  
PHYSIQUE NON IMPOSABLE IL  
REQUIERT OU A REQUIS LA RÉDUCTION  
DES REDEVANCES \*

☐ OUI

☐ NON

### 13 DÉCLARATION DE PRIORITÉ

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE  
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE  
DEMANDE ANTÉRIEURE

PAYS D'ORIGINE

DATE DE DÉPÔT

NUMÉRO

### 14

DIVISIONS

ANTÉRIEURES À LA  
PRÉSENTE DEMANDE

N°

N°

N°

N°

### 15 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE NOM ET QUALITÉ DU SIGNATAIRE-N° D'INSCRIPTION

Pour la MFPM  
Mandataire  
422-5/S.020  
Joël RIBIERE

### SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

P/le Préfet et par délégué n°

P. DUCREUX

### SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE A L'INPI

La présente invention est relative aux charges renforçantes capables de renforcer des compositions de caoutchoucs diéniques utilisables pour la fabrication d'enveloppes de pneumatiques ou de produits semi-finis pour enveloppes de pneumatiques, en particulier de bandes de roulement de ces enveloppes. Elle se rapporte plus particulièrement à de nouveaux noirs de carbone à surface modifiée.

De façon à réduire la consommation de carburant et les nuisances émises par les véhicules à moteur, des efforts importants ont été réalisés par les concepteurs de pneumatiques afin d'obtenir des pneumatiques présentant à la fois une très faible résistance au roulement, une adhérence améliorée tant sur sol sec que sur sol humide ou enneigé et une très bonne résistance à l'usure.

De nombreuses solutions ont ainsi été proposées pour abaisser la résistance au roulement et améliorer l'adhérence des pneumatiques, mais celles-ci se traduisent en général par une déchéance très importante de la résistance à l'usure. Il est bien connu notamment que l'incorporation de charges blanches conventionnelles comme par exemple la silice ( $\text{SiO}_2$ ), l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), la craie, le talc, des argiles telles que la bentonite ou le kaolin par exemple, dans des compositions de caoutchouc utilisées pour la fabrication de pneumatiques et notamment de bandes de roulement, se traduit certes par un abaissement de la résistance au roulement et par une amélioration de l'adhérence sur sol mouillé, enneigé ou verglacé, mais aussi par une déchéance inacceptable de la résistance à l'usure liée au fait que ces charges blanches conventionnelles n'ont pas de capacité de renforcement suffisante vis-à-vis de telles compositions de caoutchouc ; on qualifie généralement ces charges blanches, pour cette raison, de charges non renforçantes encore appelées charges inertes.

Une solution efficace à ce problème a été décrite dans la demande de brevet EP-A-0 501 227 qui divulgue une composition de caoutchouc diénique particulière renforcée, pour 100 parties en poids d'élastomère, de 30 à 150 parties d'une silice précipitée particulière hautement dispersible. Cette composition permet de fabriquer un pneumatique ayant une résistance au roulement nettement améliorée, sans affecter les autres propriétés, en particulier celles d'adhérence, d'endurance et surtout de résistance à l'usure.

Depuis la publication de cette demande EP-A-0 501 227, l'intérêt pour les compositions renforcées de silice a été très largement relancé. Cependant, les silices présentent de manière générale l'inconvénient d'être difficilement dispersibles. En outre, les compositions chargées en silice, comparativement à celles chargées en noir de carbone, présentent l'inconvénient d'une part d'être plus difficiles à mettre en oeuvre à cru, d'autre part de présenter une très haute résistance électrique.

Des charges plus facilement dispersibles que les silices, non seulement capables comme ces dernières d'abaisser la résistance au roulement et d'améliorer l'adhérence des pneumatiques, mais encore d'offrir un haut niveau de renforcement, et donc de résistance à l'usure, ainsi qu'une conductivité électrique élevée aux compositions de caoutchouc qu'elles renforcent, étaient donc tout à fait souhaitables pour les fabricants de pneumatiques.

La Demanderesse a découvert lors de ses recherches une charge renforçante nouvelle, en l'espèce un nouveau noir de carbone à surface modifiée, qui peut répondre de manière inattendue à ces différentes exigences contradictoires.

En conséquence, l'invention a pour premier objet un noir de carbone capable de renforcer des compositions de caoutchouc diénique destinées à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques, caractérisé en ce qu'il est recouvert au moins en partie d'une couche adhérente d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium.

Des noirs de carbone à surface modifiée, recouverts d'une couche siliceuse, ont certes été décrits dans des demandes de brevet récentes, à titre de charge renforçante pour compositions de caoutchouc pour pneumatiques (voir par exemple EP-A-0 711 805, EP-A-0 799 854, EP-A-0 799 867, WO96/37547) ; ces nouvelles charges et leur potentiel d'application en pneumatiques sont encore mal connus des fabricants de pneumatiques.

Comparés à ces noirs de carbone recouverts d'une couche siliceuse, les noirs de carbone de l'invention présentent au moins l'avantage notable que leur couche alumineuse de surface, faite d'oxydes et/ou hydroxydes d'aluminium qui de manière connue sont plus stables et chimiquement plus réactifs que les oxydes de silicium, sera par conséquent plus adhérente aux particules de noir et plus réactive que ne peut l'être une couche siliceuse. D'autre part, comparé à de la silice, même à une silice hautement dispersible, le noir de carbone de l'invention, également dénommé ci-après "noir de carbone modifié" ou "noir modifié", présente en outre l'avantage d'être plus facilement dispersible dans les compositions de caoutchouc et de procurer à ces dernières une plus grande facilité de mise en oeuvre à cru.

Ainsi, à la connaissance de la Demanderesse, aucun document de l'état de la technique ne décrivait ni ne suggérait un noir de carbone tel que revendiqué offrant un tel compromis de propriétés. l'homme du métier étant au contraire écarté de l'emploi d'oxydes et/ou d'hydroxydes d'aluminium, connus jusqu'ici comme simples charges inertes dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques.

L'invention a également pour objet un procédé pour recouvrir, au moins en partie, un noir de carbone d'une couche d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comporte les étapes consistant à:

α) - imprégner le noir de carbone d'une suspension colloïdale formée par hydrolyse d'une solution alcoolique d'alkoxyde d'aluminium;

β) - après élimination du solvant alcoolique, traiter thermiquement le noir ainsi imprégné de manière à transformer la couche alumineuse présente à sa surface en une couche adhérente d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium.

L'invention a également pour objet l'utilisation, à titre de charge renforçante dans une composition de caoutchouc diénique utilisable pour la fabrication d'enveloppes de pneumatiques, d'un noir de carbone conforme à l'invention.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

## I. MESURES ET TESTS UTILISES

### I-1. Caractérisation des charges renforçantes

Les charges renforçantes utilisées sont caractérisées comme indiqué ci-après.

#### a) surface spécifique BET:

La surface spécifique BET est déterminée de manière connue, selon la méthode de BRUNAUER-EMMET-TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme AFNOR-NF-T45-007 (novembre 1987).

#### b) taille moyenne des particules $d_w$ :

La taille moyenne (en masse) des particules, notée  $d_w$ , est mesurée de manière classique après dispersion aux ultrasons de la charge à analyser, dans une solution aqueuse à 15% d'éthanol et 0.05% d'un agent tensioactif non ionique (% en volume).

Le terme "particule" utilisé dans la présente demande doit être compris dans son sens générique habituel d'agrégat, et non dans celui de particule élémentaire éventuelle pouvant former une partie de cet agrégat.

La détermination a lieu au moyen d'un photosédimentomètre centrifuge type "DCP" ("Disk Centrifuge Photosedimentometer" commercialisé par la société Brookhaven Instruments). Une suspension de 10 mg de noir de carbone est préalablement réalisée dans 40 ml d'une solution aqueuse à 15% d'éthanol et 0.05% d'un agent tensioactif non ionique (% en volume), par action durant 10 minutes à 60% de puissance (soit 60 % de la position maxi du "tip amplitude") d'une sonde ultrasons de 600 watts (Sonificateur Vibracell 1/2 pouce commercialisé par la société Bioblock). Pendant la sonification, un gradient composé de 15 ml d'eau (à 0.05% d'un tensioactif non ionique) et de 1 ml d'éthanol est injecté dans le disque du sédimentomètre en rotation à 8000 tours/min afin de constituer un "step gradient". Ensuite, 0,3 ml de la suspension de noir de carbone est injecté à la surface du gradient ; après sédimentation durant 120 min, la distribution en masse des tailles de particule et la taille moyenne  $d_w$  (en masse) sont calculées par le logiciel du sédimentomètre.

#### c) vitesse de désagglomération $\alpha$ :

La vitesse de désagglomération notée  $\alpha$  est mesurée au test dit "test de désagglomération aux ultrasons", à 10% de puissance d'une sonde de 600 watts. Ce test permet de mesurer en continu

l'évolution de la taille des agglomérats de particules durant une sonification, selon les indications ci-après.

Le montage utilisé est constitué d'un granulomètre laser (type "Mastersizer S", commercialisé par Malvern Instruments) et de son préparateur ("Malvern Small Sample Unit MSX1"), entre lesquels a été intercalée une cellule de traitement en flux continu (Bioblock M72410) munie d'une sonde ultrasons (Sonificateur 1/2 pouce type Vibracell de 600 watts commercialisé par la société Bioblock). Une faible quantité (15 mg) de charge à analyser est introduite dans le préparateur avec 160 ml d'une solution aqueuse contenant 20 % en masse d'éthanol, la vitesse de circulation étant fixée à son maximum. Trois mesures consécutives sont réalisées pour déterminer selon la méthode de calcul connue de Fraunhofer (matrice de calcul Malvern 3SSD) le diamètre initial moyen (en volume) des agglomérats, noté  $d_v[0]$ . La sonification est ensuite établie à une puissance de 10% (soit 10% de la position maxi du "tip amplitude") et on suit durant 8 minutes l'évolution du diamètre moyen en volume  $d_v[t]$  en fonction du temps "t" à raison d'une mesure toutes les 10 secondes environ. Après une période d'induction d'environ 3 minutes, il est observé que l'inverse du diamètre moyen en volume  $1/d_v[t]$  varie linéairement avec le temps "t" (régime stable de désagglomération). La vitesse de désagglomération  $\alpha$  est calculée par régression linéaire de la courbe d'évolution de  $1/d_v[t]$  en fonction du temps "t", dans la zone de régime stable de désagglomération. Elle est exprimée en  $\mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ .

A titre d'exemple et de référence, le test de désagglomération aux ultrasons ci-dessus, appliqué à une silice témoin bien connue de l'homme du métier pour sa très haute dispersibilité (silice commercialisée par la société Rhône-Poulenc sous la référence Zeosil 1165MP), conduit à une vitesse de désagglomération, notée  $\alpha_0$ , d'environ  $1,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ .

## 1-2. Caractérisation des compositions de caoutchouc

Les compositions de caoutchouc sont caractérisées, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

### a) plasticité Mooney:

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme AFNOR-NF-T43-005 (Novembre 1980). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : le mélange cru est moulé dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours / minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unités Mooney" (UM).

### b) essais de traction:

Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Ils sont effectués conformément à la norme AFNOR-NF-T46-002 de septembre 1988.

On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accomodation) les modules sécants à 10 % d'allongement (M10), 100 % d'allongement (M100) et 300 % d'allongement (M300). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme AFNOR-NF-T40-101 (décembre 1979).

### c) pertes hystérétiques:

Les pertes hystérétiques (PH) sont mesurées par rebond à 60°C au 6ème choc, et exprimées en % selon la relation suivante:

$$PH (\%) = 100 [(W_0 - W_1) / W_0],$$

avec  $W_0$  : énergie fournie ;  $W_1$  : énergie restituée.

### d) propriétés dynamiques:

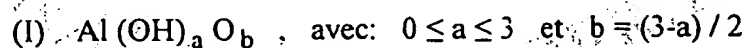
Les propriétés dynamiques, notées  $\Delta G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$ , mesurées en fonction de la déformation, sont effectuées à 10 Hertz avec une déformation crête-crête allant de 0,15% à 50%. La non-linéarité  $\Delta G^*$  est la différence de module de cisaillement entre 0,15% et 50% de déformation, exprimée en MPa. L'hystérèse est exprimée par la mesure de  $\tan(\delta)_{\max}$  qui correspond au maximum de  $\tan(\delta)$ .

## II. CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

### II-1. Caractéristiques du noir modifié

Comme indiqué précédemment, le noir de carbone de l'invention est recouvert au moins en partie d'une couche adhérente d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium.

Par oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium, on entend tout composé d'aluminium répondant, aux impuretés et à l'eau d'hydratation près, à la formule générale (I) qui suit (a et b nombres entiers ou fractionnaires):



Une telle formule englobe les oxydes d'aluminium purs ou aluminés  $Al_2O_3$  ( $a=0$ ), les tri-hydroxydes d'aluminium  $Al(OH)_3$  ( $a=3$ ), les oxyde-hydroxydes intermédiaires ( $0 < a < 3$ ), ainsi que leurs formes hydratées éventuelles, ou un mélange de tels tri-hydroxydes et/ou oxyde-hydroxydes. Cette formule est donnée aux impuretés près étant entendu que les oxydes et/ou hydroxydes d'aluminium présents à la surface du noir de carbone modifié peuvent comporter une certaine proportion d'impuretés liées au procédé mis en oeuvre pour la fabrication de la charge.



On sait de manière générale que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient notamment que cette dernière soit présente dans la matrice caoutchouteuse sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où la charge présente une très bonne aptitude, d'une part à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère et à d'autre part à se désagglomérer afin de se disperser de façon homogène dans l'élastomère.

C'est ainsi que, de préférence, la charge de l'invention vérifie au moins l'une des relations suivantes:

- sa surface spécifique BET est comprise entre 30 et 400 m<sup>2</sup>/g;
- sa taille moyenne de particules notée  $d_v$  est comprise entre 20 et 400 nm;
- sa vitesse de désagglomération notée  $\alpha$  mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 10% de puissance d'une sonde de 600 watts, est supérieure à  $1.10^{-3} \mu\text{m}^{-1} / \text{s}$ .

Plus préférentiellement, le noir modifié vérifie l'ensemble des trois relations ci-dessus, cette combinaison spécifique de caractéristiques ajoutée à ses propriétés de surface particulières lui conférant une excellente dispersibilité dans des compositions de caoutchouc diénique ainsi qu'un haut pouvoir renforçant, tout en offrant à de telles compositions non seulement des propriétés d'hystérèse et d'adhérence améliorées, mais encore une conductivité électrique élevée.

La dispersibilité intrinsèque d'une charge peut être évaluée à l'aide du test de désagglomération décrit au chapitre I précédent, par mesure de la vitesse  $\alpha$  de désagglomération aux ultrasons. On a constaté que pour une vitesse de désagglomération  $\alpha$  supérieure à  $1.10^{-3} \mu\text{m}^{-1} / \text{s}$ , le noir modifié de l'invention présente une bonne dispersibilité, c'est-à-dire que peu d'agglomérats microniques sont observés par réflexion en microscopie optique sur une coupe de composition caoutchouteuse.

Plus préférentiellement encore, pour une dispersion encore meilleure de la charge dans la matrice de caoutchouc diénique, et donc pour un renforcement optimal, le noir modifié vérifie au moins l'une des relations suivantes:

- sa surface spécifique BET est comprise dans un domaine de 50 à 300 m<sup>2</sup>/g;
- sa taille moyenne de particules  $d_v$  est comprise dans un domaine de 30 à 200 nm;
- sa vitesse de désagglomération  $\alpha$  est supérieure à  $1.5.10^{-3} \mu\text{m}^{-1} / \text{s}$ .

De telles caractéristiques sont particulièrement avantageuses notamment lorsque l'invention est mise en oeuvre pour la fabrication de pneumatiques présentant une faible résistance au roulement.

Le noir de carbone de l'invention, grâce à sa couche alumineuse de surface, présente en outre une réactivité de surface élevée, i.e. un taux élevé de fonctions de surface (Al-OH) réactives vis-à-vis de l'agent de couplage, ce qui est particulièrement favorable aux propriétés

mécaniques des compositions de caoutchouc, c'est-à-dire à la fonction de renforcement remplie par la charge.

De préférence, le taux d'aluminium (de l'élément Al) présent à la surface du noir de carbone modifié est supérieur à 0,25%, plus préférentiellement supérieur à 0,5% (% en masse déterminé par analyse chimique). Avantageusement, ce taux d'aluminium est ajusté dans un domaine compris entre 0,5% et 5%.

## II-2. Synthèse du noir modifié

Le noir de carbone de l'invention est susceptible d'être obtenu selon un procédé comportant les étapes principales suivantes:

α) - on imprègne tout d'abord le noir de carbone d'une suspension colloïdale formée par hydrolyse d'une solution alcoolique d'alkoxyde d'aluminium;

β) - puis, après élimination du solvant alcoolique, on traite thermiquement le noir ainsi imprégné de manière à transformer la couche alumineuse présente à sa surface en une couche adhérente d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium.

Comme noirs de carbone de départ conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, conventionnellement utilisés dans les pneumatiques et particulièrement dans les bandes de roulement des pneumatiques. A titre d'exemples non limitatifs de tels noirs, on peut citer les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375.

Par suspension colloïdale, on entend de manière connue une suspension de phase solide dans un liquide dont la taille des objets solides est inférieure au micromètre; pour la formation de la suspension colloïdale d'imprégnation, on dissout sous agitation et température l'alkoxyde d'aluminium dans l'alcool sélectionné, par exemple le méthanol, l'éthanol, l'(iso)propanol, les différents isomères du butanol, puis on hydrolyse le tout par addition d'eau.

L'alkoxyde d'aluminium utilisé est de préférence un alkoxyde d'aluminium comportant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple un méthoxyde, un éthoxyde, un (iso)propoxyde ou les butoxydes d'aluminium, ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

L'étape d'imprégnation peut être conduite à la température ambiante (20°C) ou à une température supérieure, par exemple entre 30°C et 65°C selon la nature de l'alcool ou des alcools utilisés, bien sûr inférieure à la température d'ébullition de la suspension, étant entendu que la température choisie peut être proche de cette température d'ébullition. La durée d'imprégnation est choisie suffisamment longue, de quelques minutes à plusieurs heures selon les cas, afin de créer des interactions physico-chimiques suffisantes entre la surface du noir de carbone et le composé à base d'aluminium.

De préférence, dans le procédé conforme à l'invention, la suspension colloïdale d'imprégnation comporte de l'acide nitrique utilisé à la fois en tant que catalyseur d'hydrolyse de la solution

d'alkoxyde et en tant qu'agent peptisant pour la suspension colloïdale. Après réaction, l'acide nitrique sera éliminé par lavage à l'eau du noir imprégné.

L'élimination du solvant alcoolique, après imprégnation du noir de carbone, peut être réalisée par tout moyen approprié, par exemple par évacuation sous vide, sous agitation.

L'étape de traitement thermique est conduite de préférence sous gaz inerte, par exemple sous argon, la température de traitement étant de préférence comprise entre 100°C et 900°C, plus préférentiellement entre 150°C et 850°C. De manière générale, plus cette température de traitement est élevée, plus la formule (I) définie précédemment se "déplace" de l'hydroxyde vers l'oxyde (diminution de a et augmentation de b) ; un traitement à une température de 800-850°C, par exemple, conduira à une couche alumineuse essentiellement constituée d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

L'homme du métier saura ajuster les différents paramètres du procédé ci-dessus en fonction des conditions particulières de mise en oeuvre de l'invention, à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

### III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

#### III-1. Synthèse du noir modifié

La synthèse est réalisée conformément aux indications données au paragraphe II-2 du chapitre II précédent, selon les conditions particulières qui suivent.

##### a) préparation de la solution d'imprégnation:

Dans un premier temps, 8.0 g d'isopropoxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$  à 98% commercialisé par la société Sigma) sont dissous dans 200 ml d'éthanol anhydre par agitation magnétique à 500 tours/min à une température de 60°C ; au bout d'une heure, on ajoute 42,4 g d'eau déminéralisée et on maintient l'agitation à 60°C ; deux heures plus tard, on ajoute 10 ml d'acide nitrique concentré (à 53%) et on abaisse progressivement la température jusqu'à température ambiante, en laissant ainsi l'agitation pendant 12h. On obtient ainsi une suspension colloïdale, par hydrolyse de la solution alcoolique d'isopropoxyde d'aluminium.

##### b) imprégnation du noir de carbone:

40 g de noir de carbone N234 sont placés dans le ballon d'un évaporateur rotatif (Rotavapor R-124 de Büchi commercialisé par la société Bioblock). La température du bain est fixée à 50°C et la vitesse de rotation à 80 tours/min (temps "t" = 0). Après 55 min d'agitation (soit t=55min), on ajoute un tiers de la solution d'imprégnation, un autre tiers à t=85 min, et enfin le dernier tiers à t=115 min. On maintient ainsi l'agitation durant environ trois heures, puis on fait le vide (t=5h) pour évacuer l'excès de solvant alcoolique; après 30 minutes, la température

du bain est fixée à 60°C et on poursuit ainsi l'agitation sous vide jusqu'à  $t=7h$ , pour une évacuation complète du solvant. Le noir de carbone ainsi imprégné est alors retiré du ballon, placé dans une étuve sous vide (200 mm de Hg) et séché à 100°C pendant une nuit. Le noir ainsi traité est ensuite extrait par l'eau durant 48 heures au Soxhlet, puis séché à nouveau dans les mêmes conditions.

### c) traitement thermique:

Le noir de carbone est ensuite placé dans un four tubulaire (type Carbolite CTF15/75 610 commercialisé par la société Osi), sous flux d'argon (200 ml/min), puis soumis au cycle thermique suivant: 30 min à 200°C, puis 1 heure à 800°C ; les rampes de montée en température sont fixées à 10°C/min.

Les caractéristiques du noir de carbone conforme à l'invention ainsi obtenu sont résumées dans le tableau 1. On note que la taille des particules n'est pas significativement modifiée par rapport au noir de départ, mais que sa surface BET est par contre fortement augmentée, de plus de 50%. Le taux d'aluminium est élevé, d'environ 1,5%, résultat bien corrélé au taux de cendres mesuré.

D'autre part, la vitesse de désagglomération  $\alpha$  est nettement supérieure à la limite inférieure fixée de  $1.10^{-3} \mu m^{-1}/s$  (soit  $2/3$  de  $\alpha_0$ ). Une vitesse  $\alpha$  de  $3.1.10^{-3} \mu m^{-1}/s$  doit être considérée comme particulièrement élevée, puisque supérieure de 100% environ à la vitesse  $\alpha_0$  enregistrée sur une silice témoin hautement dispersible (Zeosil 1165MP). Le noir de carbone N234 de départ présente quant à lui, au même test de désagglomération aux ultrasons, une vitesse  $\alpha$  particulièrement élevée de  $17.10^{-3} \mu m^{-1}/s$ .

### III-2. Essais en compositions de caoutchouc

On compare ci-après 2 compositions de caoutchouc diénique destinées à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques ou de bandes de roulement. L'élastomère SBR (copolymère de styrène-butadiène), préparé en solution, comprend 25% de styrène, 58% de motifs polybutadiène 1-2 et 23% de motifs polybutadiène 1-4 trans.

Pour la préparation des compositions, on procède de la manière connue suivante: on introduit l'élastomère diénique dans un mélangeur interne rempli à 75 % et dont la température est d'environ 70°C, puis après un temps approprié de malaxage, par exemple de l'ordre de 1 minute, on ajoute tous les autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique d'une durée de 5.5 minutes environ, avec une vitesse moyenne des palettes de 70 tours/min. On récupère le mélange ainsi obtenu puis on ajoute le système de vulcanisation sur un mélangeur externe (homo-finisher) à 30°C. La vulcanisation est effectuée à 150°C pendant 40 min.

Les 2 compositions testées sont identiques aux différences près qui suivent:

- composition No1: charge renforçante conventionnelle constituée par le noir de carbone N234 non traité (témoin);

- composition No2: charge renforçante constituée exclusivement par le noir de carbone N234 modifié conforme à l'invention, auquel est associé un agent de couplage pour assurer la liaison entre la couche alumineuse présente à sa surface et l'élastomère.

L'agent de couplage utilisé ici est du tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ , commercialisé par la société Degussa sous la dénomination Si69 ; il a été introduit à un taux correspondant à une couverture de surface d'environ  $9,6 \cdot 10^{-7}$  mole/m<sup>2</sup> de noir de carbone modifié.

Les tableaux 2 et 3 donnent successivement la formulation des différentes compositions (tableau 2 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés avant et après cuisson (tableau 3). L'étude de ces différents résultats conduit aux observations suivantes:

- la valeur de plasticité Mooney apparaît légèrement plus basse sur la composition No2 comportant le noir modifié que sur la composition témoin No1, résultat en tout cas révélateur d'une très bonne aptitude à la mise en oeuvre à cru de la composition No 2;
- la composition No2 présente des valeurs de modules, notamment de modules M100 et M300 indicateurs de manière connue de la qualité de renforcement, qui sont au moins égaux sinon supérieurs à ceux obtenus sur la composition témoin No1;
- la composition No2 présente en outre des propriétés hystérétiques très avantageuses, comparées à celles observées sur la composition chargée de noir de carbone conventionnel ; on observe une diminution très sensible des pertes par rebond (PH), de la non-linéarité  $\Delta G^*$  et de  $\tan(\delta)_{\max}$ .

En résumé, de manière inattendue, l'utilisation du noir modifié permet d'améliorer très sensiblement les propriétés d'hystérèse, sans affecter les propriétés de mise en oeuvre à cru et celles de renforcement après cuisson. Ces résultats laissent présager à la fois une bonne aptitude de résistance à l'usure et une résistance au roulement particulièrement basse pour des bandes de roulement de pneumatiques comportant une composition conforme à l'invention, tout en garantissant à ces bandes de roulement une conductivité électrique satisfaisante.

Les noirs modifiés de l'invention offrent ainsi une alternative à l'emploi de noirs de carbone conventionnels, de silices hautement dispersibles, voire de noirs de carbone recouverts d'une couche siliceuse.

Tableau 1

	N234	N234 modifié
Cendres 825°C/air (%)	0.06	3.24
Taux Al (%)	0.03	1.49
Densité He (g/ml)	1.9926	2.0329
Surface BET (m²/g)	117	193
d <sub>w</sub> (nm)	65	68
α (μm⁻¹/s)	0.0174	0.00306

Tableau 2

Numéro de la composition	1	2
SBR (1)	100	100
N234	50	-
N234 modifié	-	50
SiO <sub>2</sub>	-	5
ZnO	3	3
Acide stéarique	1.5	1.5
Antioxydant (2)	1	1
DPG (3)	0.5	0.5
Soufre	1.5	1.5
CBS (4)	2	2

- (1) Copolymère de butadiène styrène  
 (2) N-1,3diméthylbutyl N-phénylparaphénylènediamine  
 (3) Diphénylguanidine  
 (4) N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide

Tableau 3

Numéro de la composition	1	2
Plasticité (UM)	106	101
M10 (MPa)	6.41	6.27
M100 (MPa)	5.32	5.68
M300 (MPa)	14.09	14.25
PH (%)	31.6	28.1
ΔG* (MPa)	4.81	3.20
tan(δ) <sub>max</sub>	0.345	0.291

## REVENDEICATIONS

1. Noir de carbone capable de renforcer des compositions de caoutchouc diénique destinées à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques, caractérisé en ce qu'il est recouvert au moins en partie d'une couche d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium.
2. Noir de carbone selon la revendication 1 dont la surface spécifique BET est comprise entre 30 et 400 m<sup>2</sup>/g.
3. Noir de carbone selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dont la taille moyenne de particules notée  $d_w$  est comprise entre 20 et 400 nm.
4. Noir de carbone selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dont la vitesse de désagglomération notée  $\alpha$  mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 10% de puissance d'une sonde de 600 watts, est supérieure à  $1.10^{-3} \mu\text{m}^{-1} / \text{s}$ .
5. Noir de carbone selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il vérifie au moins l'une des relations suivantes:
  - sa surface spécifique BET est comprise dans un domaine de 50 à 300 m<sup>2</sup>/g;
  - sa taille moyenne de particules  $d_w$  est comprise dans un domaine de 30 à 200 nm;
  - sa vitesse de désagglomération  $\alpha$  est supérieure à  $1,5.10^{-3} \mu\text{m}^{-1} / \text{s}$ .
6. Noir de carbone selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que son taux d'aluminium de surface est supérieur à 0,25%, plus préférentiellement supérieur à 0,5%.
7. Procédé pour recouvrir au moins en partie un noir de carbone d'une couche adhérente d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium comportant les étapes consistant à:
  - $\alpha$ ) - imprégner le noir de carbone d'une suspension colloïdale formée par hydrolyse d'une solution alcoolique d'alkoxyde d'aluminium;
  - $\beta$ ) - après élimination du solvant alcoolique, traiter thermiquement le noir ainsi imprégné de manière à transformer la couche alumineuse présente à sa surface en une couche adhérente d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'alkoxyde d'aluminium est un alkoxyde comportant de 1 à 6 atomes de carbone, choisi de préférence parmi le méthoxyde, l'éthoxyde, l'(iso)propoxyde et les butoxydes d'aluminium, ou un mélange de deux ou plus de ces composés.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que la suspension colloïdale comporte de l'acide nitrique en tant que catalyseur d'hydrolyse de la solution d'alkoxyde et agent peptisant pour la suspension colloïdale.

10. Noir de carbone susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9.

11. Utilisation à titre de charge renforçante, dans une composition de caoutchouc diénique utilisable pour la fabrication d'enveloppes de pneumatiques, d'un noir de carbone conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 6, ou 10.

